



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101935265 B

(45) 授权公告日 2013.08.21

(21) 申请号 200910054036.7

(22) 申请日 2009.06.29

(73) 专利权人 上海傲佳能源科技有限公司
地址 200122 上海市浦东新区浦电路 438 号
双鸽大厦 20 楼

(72) 发明人 周麟 蔡芙蓉 孙敏 王晶晶
董金根 李雯 王秋桥 蔡燕莉

(51) Int. Cl.

C07C 11/06 (2006.01)

C07C 4/06 (2006.01)

C07C 15/02 (2006.01)

C07C 2/76 (2006.01)

C01B 3/24 (2006.01)

C10G 55/06 (2006.01)

(56) 对比文件

US 5026936, 1991.06.25, 说明书第 1-7 栏,
图 1.

CN 101172923 A, 2008.05.07, 说明书第
1-12 页, 附图 1-3.

CN 101255086 A, 2008.09.03, 说明书第 1-9
页, 附图 1.

钱伯章. 生产丙烯的 Superflex 工艺. 《化
工文摘》. 2001, 第 25 页.

朱向学 等. ZSM-5 分子筛上 C4 烯烃催化裂解
制丙烯和乙烯. 《石油化工》. 2004, 第 33 卷 (第
4 期), 第 320-324 页.

Jeffrey S. Plotkin. The changing
dynamics of olefin supply/demand. 《Catalysis
Today》. 2005, 第 106 卷第 10-14 页.

刘俊涛 等. C4 烯烃催化裂解增产丙烯技术
进展. 《化工进展》. 2005, 第 24 卷 (第 12 期),
第 1347-1351 页.

王滨 等. C4、C5 烯烃制乙烯丙烯催化技术进
展. 《分子催化》. 2006, 第 20 卷 (第 2 期), 第
188-192 页.

审查员 董俊芳

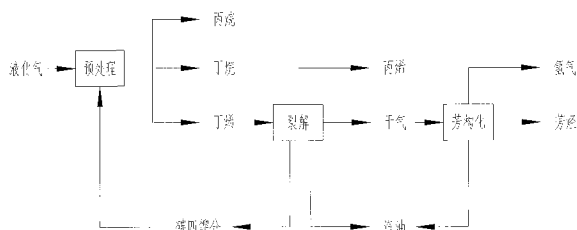
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

液化气催化裂解工艺

(57) 摘要

本发明涉及了一种液化气催化裂解工艺。该方法主要解决现有工艺中气相产物中乙烯、丁烯等有效组分未充分利用或者后续加工工艺不经济的问题。本发明首先将普通民用液化气经过脱丙烷、萃取蒸馏等预处理后,得到混合丁烯,再经催化裂解反应后可得气相产物、汽油;气相产物通过进一步分离为干气、循环原料、丙烯,干气进入芳构化单元可制得氢气、芳烃。本发明充分利用市场普通民用液化气生产丙烯、芳烃、汽油、氢气等产品,可用于生产丙烯的工业装置中,较好地解决了液化石油气进行深加工和增产丙烯、芳烃的化工利用问题。



CN 101935265 B

1. 液化气催化裂解工艺,其特征包括以下步骤:
 - (1) 液化气进入预处理单元,经脱丙烷和萃取精馏后得到丙烷、丁烷和混合丁烯;
 - (2) 混合丁烯进入裂解单元,在 $530 \sim 620^{\circ}\text{C}$, 0.4MPa , 质量空速 1.0h^{-1} 条件下反应,得到丙烯、汽油、未反应的碳四馏分和富含乙烯的干气;未反应的碳四馏分全部循环回预处理单元,分离出其中的烯烃后再进入裂解单元;
 - (3) 富含乙烯的干气进入芳构化单元,在 $480 \sim 530^{\circ}\text{C}$, 0.55MPa , 质量空速 0.25h^{-1} 条件下反应,得到氢气、芳烃和汽油。
2. 根据权利要求 1 所述液化气催化裂解工艺,其特征在于:原料为市场普通液化气。
3. 根据权利要求 1 所述液化气催化裂解工艺,其特征在于:气相裂解产物经冷凝、压缩、分离后的碳四馏分作为循环原料全部送回预处理单元。
4. 根据权利要求 1 所述液化气催化裂解工艺,其特征在于:萃取精馏原料为脱丙烷后的碳四组分,萃取剂为环丁砜和吗啉、N-甲酰基吗啉的混合物,环丁砜在混合溶剂中的含量为 $5 \sim 95\%$ (重量)。
5. 根据权利要求 1 所述液化气催化裂解工艺,其特征在于:裂解单元反应进料温度为 $530 \sim 620^{\circ}\text{C}$ 。
6. 根据权利要求 1 所述液化气催化裂解工艺,其特征在于:裂解单元反应质量空速为 1.0h^{-1} ,反应压力为 0.4MPa 。
7. 根据权利要求 1 所述液化气催化裂解工艺,其特征在于:芳构化单元反应原料为裂解后富含乙烯的干气,其中乙烯含量为 75% (重量)。
8. 根据权利要求 1 所述液化气催化裂解工艺,其特征在于:芳构化单元反应进料温度为 $480 \sim 530^{\circ}\text{C}$ 。
9. 根据权利要求 1 所述液化气催化裂解工艺,其特征在于:芳构化单元反应质量空速为 0.25h^{-1} ,反应压力为 0.55MPa 。
10. 根据权利要求 1 所述液化气催化裂解工艺,其特征在于:催化剂为空气-氮气烧焦,温度为 $400 \sim 530^{\circ}\text{C}$ 。
11. 根据权利要求 1 所述液化气催化裂解工艺,其特征在于:裂解和芳构化单元反应器都为固定床反应器。

液化气催化裂解工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及石油化工技术领域,具体地说是利用市场上普通液化气裂解生产丙烯、芳烃的方法。

背景技术

[0002] 石油炼制和石油化工生产过程中副产大量的液化气,对其进行综合利用是提高企业经济效益的必要手段,但目前国内对液化气资源主要作为民用燃料烧掉。随着我国石油化工行业的发展,加之西部大开发战略和“西气东输”工程顺利实施后,石油液化气的民用燃料市场将逐渐被相对廉价的管道天然气替代,大量液化气也急需寻找新的化工利用途径,这为我国液化气副产品资源的综合利用提供了历史机遇。

[0003] 丙烯是重要的基础有机化工原料,其主要衍生物包括聚丙烯、丙烯腈、羟基合成醇、环氧丙烷、丙烯酸、丙烯醛、异丙苯等。目前丙烯主要来源于石化厂的乙烯裂解装置和炼油厂的催化裂化装置副产品。随着丙烯下游衍生物新品种的不断研发,全球丙烯需求持续快速增长,促使丙烯生产技术逐步走向多样化,逐渐由“副产”向“联产”和“主产”转变。因此开发增产丙烯的工艺已成为石化生产技术中的一个重要发展方向。目前主要有丙烷脱氢、低碳烯烃歧化、低碳烯烃裂解、甲醇制丙烯等工艺技术。

[0004] 轻芳烃苯、甲苯和二甲苯(BTX)广泛用于合成纤维、合成树脂、合成橡胶以及各种精细化学品。甲苯和二甲苯还是生产高辛烷值汽油的重要调和组份。目前,BTX主要来源于贵金属铂重整工艺和蒸汽裂解制乙烯工艺。由于我国高芳潜的石脑油资源少以及与乙烯裂解装置争夺原料,因此在我国用铂重整工艺提供BTX受到很大限制。另一方面,蒸汽裂解制乙烯工艺的BTX产率有限。因此在我国,积极开拓芳烃的增产新途径对于支撑国民经济持续发展具有重大意义。芳构化技术是近十年来发展起来的一种新的工艺技术,其特征是利用改性的沸石催化剂将低分子烃类直接转化为苯、甲苯和二甲苯等轻质芳烃。

[0005] 本发明将是市售普通液化气经过催化裂解、芳构化等反应后,生产出市场紧俏的丙烯和芳烃产品。

[0006] 专利申请号为:200610025106.2公开了一种含碳烯烃催化裂解生产丙烯的方法。该方法通过采用原料含碳烯烃混合物通过与裂解产物热交换获得部分热源,再通过与过热稀释蒸汽混合达到反应温度,催化裂解反应在负压下进行;裂解产物经过与原料含碳烯烃混合物换热后,再与分离出来的蒸汽凝液热交换,然后通过空冷器、冷却器冷却,分离出蒸汽凝液;分离出蒸汽凝液的裂解产物通过进一步分离,可分别得到不同浓度的丙烯、乙烯以及其他馏分。

[0007] 专利申请号为:200510110295.9公开了一种利用含碳烯烃催化裂解制丙烯乙烯的方法。该方法通过选用择形分子筛催化剂,在无共用物料条件下,对含碳烯烃混合物进行催化裂解。液相原料含碳烯烃混合物通过与裂解产物热交换气化并预热,再通过加热炉加热达到反应温度;裂解产物经过换热后再部分冷凝,分离出部分C6以上馏分;其余裂解产物被压缩至1.0~4.0MPa,送至后续分离单元进一步分离,分别得到重量浓度为90~99%

的丙烯、90 ~ 99%的乙烯、循环丙烷、裂解汽油以及 C4 ~ C5 馏分 ;20 ~ 80%的 (重量比) 的 C4 ~ C5 馏分循环进入反应器。

[0008] 以上技术方案存在如下问题 :

[0009] 1、新鲜原料和循环原料进入反应器前未经过预处理,造成有效反应组分 - 烯烃含量较低,影响丙烯收率和催化剂性能。

[0010] 2、裂解气相产物必须配套乙烯裂解、FCC 装置或其他增产丙烯装置如甲醇制丙烯装置,才能进一步加工得到聚合级丙烯和乙烯。对于无配套装置的新建工厂,裂解气相产物深加工受到限制,影响经济效益。

[0011] 3、采用常规压缩、分馏得到乙烯、循环裂解原料,投资和能耗大,经济上不合理。

发明内容

[0012] 本发明的目的是针对以往技术中的不足而提供的一种液化气催化裂解工艺,它克服了以往工艺中裂解气相产物中的乙烯、丁烯未充分利用或者后续加工工艺不经济的问题,加工普通液化气生产高附加值丙烯、氢气和芳烃产品。

[0013] 本发明的目的是这样实现的:一种液化气催化裂解的工艺,包括以下步骤:

[0014] (1) 液化气进入预处理单元,经脱丙烷和萃取精馏后得到丙烷、丁烷和混合丁烯。

[0015] (2) 混合丁烯进入裂解单元,在 530 ~ 620°C,0.4MPa,质量空速 1.0h⁻¹ 条件下反应,得到丙烯、汽油、未反应的碳四馏分和富含乙烯的干气。未反应的碳四馏分全部循环回预处理单元,分离出其中的丁烯后再进入裂解单元。

[0016] (3) 富含乙烯的干气进入芳构化单元,在 480 ~ 530°C,0.55MPa,质量空速 0.25h⁻¹ 条件下反应,得到氢气、混合芳烃。

[0017] 裂解单元和芳构化单元中反应器的型式都是固定床反应器。

附图说明

[0018] 附图为本发明流程图。

具体实施方式

[0019] 实施例 1 :

[0020] 液化气原料组成为 :

项目	组成, wt%	项目	组成, wt%
C3 及以下	13.40	反 2-丁烯	12.59
异丁烷	40.55	顺 2-丁烯	7.85
正丁烷	7.72	1,3-丁二烯	0.03
正丁烯	12.91	戊烷 + C6 ⁺	0.98
异丁烯	3.97		
总计		100	
其中 $\Sigma C4^=$		37.35	

[0022] 采用附图所示流程,裂解单元进料质量空速 1.0h⁻¹,反应压力 0.4MPa,反应温度 530°C;芳构化单元进料质量空速 0.25h⁻¹,反应压力 0.55MPa,反应温度 480 ~ 530°C。得到

如下产品：

产品	组成, wt%	产品	组成, wt%
干气	2.6	丙烯	16.0
C3~C4	64.0	芳烃	4.0
汽油	13.3	氢气	0.1
总计	100		

[0023] 实施例 2：

[0025] 采用附图所示流程,原料同实施例 1。裂解单元进料质量空速 1.0h^{-1} ,反应压力 0.4MPa,反应温度 560°C ;芳构化单元进料质量空速 0.25h^{-1} ,反应压力 0.55MPa,反应温度 $480 \sim 530^{\circ}\text{C}$ 。得到如下产品：

产品	组成, wt%	产品	组成, wt%
干气	3.1	丙烯	17.1
C3~C4	63.9	芳烃	3.7
汽油	12.1	氢气	0.10
总计	100		

[0026] 实施例 3：

[0028] 采用附图所示流程,原料同实施例 1。裂解单元进料质量空速 1.0h^{-1} ,反应压力 0.4MPa,反应温度 590°C ;芳构化单元进料质量空速 0.25h^{-1} ,反应压力 0.55MPa,反应温度 $480 \sim 530^{\circ}\text{C}$ 。得到如下产品：

产品	组成, wt%	产品	组成, wt%
干气	3.7	丙烯	18.6
C3~C4	63.1	芳烃	3.4
汽油	11.0	氢气	0.2
总计	100		

[0027] 实施例 4：

[0031] 采用附图所示流程,原料同实施例 1。裂解单元进料质量空速 1.0h^{-1} ,反应压力 0.4MPa,反应温度 620°C ;芳构化单元进料质量空速 0.25h^{-1} ,反应压力 0.55MPa,反应温度 $480 \sim 530^{\circ}\text{C}$ 。得到如下产品：

产品	组成, wt%	产品	组成, wt%
干气	4.1	丙烯	19.7
C3~C4	62.8	芳烃	3.2
汽油	10.0	氢气	0.2
总计	100		

